

DESULFURIZATION CATALYST OF PETROLEUM BASE HEAVY HYDROCARBON OIL

Publication number: JP55119445

Publication date: 1980-09-13

Inventor: AZUMA HIDEHIRO; TANAKA YASUO

Applicant: CATALYSTS & CHEM IND CO

Classification:

- International: *C10G45/04; B01J23/85; B01J23/88; B01J35/02; B01J35/10; C10G45/08; B01J23/76; B01J35/00; C10G45/02; (IPC1-7): B01J23/88; B01J35/02; B01J35/10; C10G45/08*

- European:

Application number: JP19790026570 19790307

Priority number(s): JP19790026570 19790307

Report a data error here

Abstract of JP55119445

PURPOSE: To maintain the activity of the captioned catalyst, which is obtained by holding the specific fine pore distributions in the columnar catalysts comprising carrying hydrogenation components to porous alumina having petal-form cross sections, for a long time stably and reduce pressure losses.

CONSTITUTION: The desulfurization catalysts comprising carrying hydrogenation components on porous alumina are made into columnar bodies, wherein 3-6 circles of the same diameter as that of the central circle are disposed around the circle of diameters about 0.4-5mm in cross section at an equal angle, the center-to-center distance of the central circle and circumferential circles is made about 1/4-3/4 of the diameter of the central circle and the height of the columnar bodies is made about 2-15mm. Further, the fine pore distributions of the catalysts are measured with a N₂ gas adsorption method and are so arranged that the mean diameters within the range of fine pore diameters 0-600Angstrom are 100-130Angstrom, that the fine pore volume total of diameters of 90-140Angstrom becomes 70% or more of the fine pore volume total of diameters of 0-600Angstrom and that the fine pore volume total having diameters of 0-60Angstrom becomes 10% or less of the fine pore volume total of diameters of 0-600Angstrom. Further, arrangement is so made that the fine pore distribution conditions measured with a mercury penetration method are satisfied as well.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—119445

⑤ Int. Cl.³

B 01 J 35/02

23/88

35/10

// C 10 G 45/08

識別記号

庁内整理番号

7624—4G

6674—4G

7624—4G

6794—4H

④ 公開 昭和55年(1980)9月13日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 石油系重質炭化水素油の水素化脱硫触媒

⑯ 発明者 田中康夫

北九州市若松区桜町11—9

⑰ 特 願 昭54—26570

⑰ 出 願 人 触媒化成工業株式会社

⑱ 出 願 昭54(1979)3月7日

東京都千代田区大手町2丁目6

⑲ 発明者 東英博

番2号

北九州市若松区小石本村町1—
120

⑳ 代理人 弁理士 月村茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称、

石油系重質炭化水素油の水素化脱硫触媒

2. 特許請求の範囲

1. 多孔性アルミナと、これに担持された水素添加成分を含有する水素化脱硫触媒に於て、当該触媒が柱体であつてその横断面が直径約0.4～5 mmの円の周囲にその中心から等角に直径の等しい3～6ケの円を配して、中央の円の中心から等角にある円の中心までの距離を中央の円の直径の約1/4～3/4とすると共に、等角にある円の直径を中央の円のそれにほぼ等しくした花卉状を呈し、この花卉状横断面を持つ柱体の高さが約2～15 mmの範囲にあり、且つ上記触媒の細孔分布が下記の(a)及び(b)の両条件を共に満足することを特徴とする石油系重質炭化水素油の水素化脱硫触媒、

(a) 窒素ガス吸着法で測定した細孔分布条件

細孔直径が0～600 Åの範囲にある細孔

の平均直径が100～130 Åであり、90～140 Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が、0～600 Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計の少なくとも70%であり、0～60 Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が、0～600 Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計の10%以下である、

(b). 水銀圧入法で測定した細孔分布条件

細孔直径が62～600 Åの範囲にある細孔の平均直径が90～130 Åであり、平均直径±10 Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が62～600 Åの細孔容積の少なくとも60%を占め、平均直径±10 Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が62～600 Åの細孔容積の10%以下である、

2. 等角にある円の直径が中央の円の直径の±20%の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の触媒、
3. 多孔性アルミナに担持された水素添加成分がニッケル、コバルト及びモリブデンの酸化

物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の触媒。

4. ニッケル、コバルト及びモリブデンの酸化物の担持量がNiOとして10 wt%以下、CoOとして10 wt%、MoO₃として5～30 wt%である特許請求の範囲第3項記載の触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は石油系重質炭化水素油（以下、重質油と呼ぶ）の水素化脱硫に有効な触媒に関するものであつて、さらに詳しくは、長期間安定な触媒活性を保持し得る特定の細孔分布を持ち、しかも運転コストに多大な影響を与える圧力損失を極力減少させ得る特殊な形状を有した水素化脱硫触媒に係る。

本発明の共同発明者の一人である東は、先に他の共同研究者3名と共に、重質油用水素化脱硫触媒の細孔分布と、活性並びに寿命との関係を解明して、高活性で寿命の良い新しい水素化脱硫触媒を開発した（特願昭53-99055号出願参照）。この新触媒は多孔性アルミナとこれ

- 3 -

に担持された水素添加成分とで構成され、その特徴とするところは当該触媒の細孔分布が下記の(a)、(b)両条件を共に満足する点にある。

(a) 窒素ガス吸着法で測定した細孔分布条件

細孔直径が0～600 Åの範囲にある細孔の平均直径が100～130 Åであり、90～140 Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が、0～600 Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計の少なくとも70%であり、0～60 Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が、0～600 Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計の10%以下である。

(b) 水銀圧入法で測定した細孔分布条件

細孔直径が62～600 Åの範囲にある細孔の平均直径が90～130 Åであり、平均直径±10 Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が62～600 Åの細孔容積の少なくとも60%を占め、平均直径±10 Åの細孔直径を持つ細孔の容積合計が62～600 Åの細孔容積の10%以下である。

- 4 -

尚、上に規定した細孔分布条件に関し、窒素ガス吸着法にはジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第7巻、第373頁（1951年）所載の方法を採用し、水銀圧入法にはCALRO ERBA社製の水銀圧入式細孔分布測定機220型を使用して、触媒角130°、表面張力473 dyn/cmの条件を採用する。

上記した如き細孔分布特性を有する触媒は、その平均細孔直径が90～130 Åの範囲にあつて細孔分布が狭く、しかも殆どすべての細孔が円筒状にあるため、重質油と接触とした場合でもアスファルテン乃至はアスファルト成分を細孔内に侵入させることがない。従つてこの触媒は重金属並びに炭素質の析出が比較的少なく、その分だけ触媒寿命の延長を可能にする。しかものみならず、この触媒はアスファルテン乃至アスファルト成分の侵入を許さぬものの、比較的長大分子の硫黄化合物及び窒素化合物を細孔内に呼び込めるため、水素化脱硫活性を高水準に維持できる利点を備えている。

- 5 -

ところで、不均一系の接触反応にあつては、一般に触媒粒子の単位重量当りの表面積は大きい程好ましく、換言すれば触媒粒子のサイズは小さい程接触反応にとつて有利である。しかし、触媒粒子を小さくすれば必然的に反応塔の充填的空隙率が減少して反応塔内での圧力損失（以下、ΔPと記す）を増大させる結果を招くので、触媒の小型化には一定の限界がある。こうした事情から重質油の水素化脱硫には、直径約1～1/50インチ程度の円筒状又は球状に成型した触媒がこれまで汎用されて来た。しかしながら、商業的規模で重質油の水素化脱硫を行なう場合には、100トン単位もの多量の触媒を充填した反応塔に、大量の水素を流しながら高分子量で高粘度の重質油を流下反応せしめる関係で、ΔPはどうしても大きくならざるを得ない。これに加えて当該反応塔は高压容器であるため、反応塔の直径を大きくすることには限度がある。従つて水素化脱硫の反応塔は直径/高さの比が小さいのが通例であつて、これが反応塔に於け

- 6 -

るΔPを増大させる原因ともなっている。

周知の通り、反応塔でのΔPと運転コストとは密接な関係があつて、ΔPの増大は水素化脱硫装置の運転コストを大幅に高騰させる。それ故ΔPの大小は実操業にとって極めて重要であるが、前記の如き形状と寸法を持つた水素化脱硫触媒を使用する限り、かなりのΔPを覚悟しなければならない。

本発明者らは先に紹介した特願昭53-99055号発明に係る水素化脱硫触媒が高活性で長寿命であるという特性に着目し、この特性を活かしつつ反応塔内でのΔPを従来よりも低減させ得る触媒を提案すべく、水素化脱硫活性を加味しながら触媒の形状と寸法について検討を重ねて、ここに本発明を完成した。

而して本発明に係る重質油の水素化脱硫触媒は、多孔性アルミナと、これに担持された水素添加成分を含有する水素化脱硫触媒に於て、当該触媒が柱体であつてその横断面が直径約0.4～5mmの円の周囲にその中心から等角に直径の

- 7 -

場合が図示されている。そして第1図の(a)では中央の円の中心と等角にある周囲の円の中心との距離が、中央の円の直径の1/4にあり、(b)ではその距離が中央の円の直径の3/4にあつて、中央の円と周囲の円との中心間の距離は、上記の範囲内で任意に選択することができる。また第1図に示す例では周囲の円の数が4ケで、周囲の円と中央の円と同一直径にあるが、本発明では周囲の円の数を3～6ケの範囲で選択できる外、周囲の円と中央の円の直径はほぼ等しければ必ずしも同一である必要はない。ここで「ほぼ等しい」とは上記両円の直径の差が±20%であることを意味する。

上記の如き特殊な花卉状横断面を持つたところの柱体である本発明の水素化脱硫触媒は、多孔性アルミナを所望の形状に成型し、これに水素添加成分を担持させる方法で通常製造される。それ故、触媒製造にあつては、触媒担体として使用される多孔性アルミナを本発明が企図した特殊形状に成型しなければならない。しかし、

- 9 -

等しい3～6ケの円を配して、中央の円の中心から等角にある円の中心までの距離を中央の円の直径の約1/4～3/4とすると共に、等角にある円の直径を中央の円のそれにほぼ等しくした花卉状を呈し、この花卉状横断面を持つ柱体の高さが約2～15mmの範囲にあり、且つ当該触媒の窒素ガス吸着法で測定した細孔分布と、水銀圧入法で測定した細孔分布がそれぞれ前掲の(a)、(b)両条件を満足することを特徴とする。

すなわち本発明の触媒は、特定な細孔分布を有している点で在来の水素化脱硫触媒と区別され、その形状が特殊な花卉状横断面を持つた柱体である点で特願昭53-99055号発明の水素化脱硫触媒と峻別される。そこでまず本発明に係る触媒の形状的特徴を図面に沿つて説明すれば、次の通りである。

第1図の(a)、(b)はそれぞれ本発明に係る触媒の花卉状横断面の一例を示すものであつて、花卉状横断面が中央の円の周囲にその中心から等角に直径の等しい4ケの円を配して構成される

- 8 -

そうした担体の成型は通常の押出し成型機のダイスを所望形状に加工するだけ可能であるから、著しいコストアップを招来することがない。押出し成型されたアルミナは、典型的には110℃で一昼夜風乾後550℃で、3時間焼成して触媒担体となる。次いで触媒担体には水素添加成分を担持させるが、ここで使用される水素添加成分とその担持手段は公知であつて、本発明でもこれを採用することができる。例えばパラモリブデン酸アンモンにアンモニア水と水を加えてこれを担体に含浸させて一旦乾燥し、しかる後硝酸コバルトと硝酸ニッケルを含む水溶液を含浸させた後、乾燥して550℃で焼成する方法が採用可能である。この場合、各水素添加成分の担持量はそれぞれNiOとして10wt%以下、CoOとして10wt%以下、MoO₃として5～30wt%以下であることを可とする。こうして所望の花卉状横断面を持つた柱体状の触媒が得られるが、本発明の水素化脱硫触媒はこうした形状的特徴に加えて、水素添加成分を添加した

- 10 -

状態での細孔分布が下記の(a), (b)両条件を共に満足しなければならない。

(a) 窒素ガス吸着法で測定した細孔分布条件

細孔直径が $0 \sim 600 \text{ \AA}$ の範囲にある細孔の平均直径が $100 \sim 130 \text{ \AA}$ であり、 $90 \sim 140 \text{ \AA}$ の細孔直径を持つ細孔の容積合計が、 $0 \sim 600 \text{ \AA}$ の細孔直径を持つ細孔の容積合計の少なくとも70%であり、 $0 \sim 60 \text{ \AA}$ の細孔直径を持つ細孔の容積合計が、 $0 \sim 600 \text{ \AA}$ の細孔直径を持つ細孔の容積合計の10%以下である。

(b) 水銀圧入法で測定した細孔分布条件

細孔直径が $62 \sim 600 \text{ \AA}$ の範囲にある細孔の平均直径が $90 \sim 130 \text{ \AA}$ であり、平均直径 $\pm 10 \text{ \AA}$ の細孔直径を持つ細孔の容積合計が $62 \sim 600 \text{ \AA}$ の細孔容積の少なくとも60%を占め、平均直径 $\pm 10 \text{ \AA}$ の細孔直径を持つ細孔の容積合計が $62 \sim 600 \text{ \AA}$ の細孔容積の10%以下である。

ここで、窒素ガス吸着法にはジャーナル・オ

-11-

ブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第7巻、第373頁(1951年)所載の方法を採用し、水銀圧入法にはCALRO ERBA社製の水銀圧入式細孔分布測定機220型を使用して、接触角 130° 、表面張力 473 dyn/cm の条件を採用する。

本発明の水素化脱硫触媒はその特殊な細孔分布の故に、重質油の水素化脱硫に使用して長期間安定な触媒活性を持続し、また独特な形状的特徴を備えているために、従来触媒に比較して反応塔内での ΔP を小さくすることができるといふ格別な効果を発揮する。

進んで実施例を示して本発明の触媒をさらに具体的に説明すると共に、試験例によつて当該触媒の性能を実証する。

実施例1

アルミナとしての濃度5.0 wt%のアルミン酸ソーダ溶液を 60°C に加熱し、これに安定化剤としてグルコン酸水溶液を加え、ついでアルミナとしての濃度2.5 wt%の 60°C に加熱した硫

-12-

酸アルミニウム溶液を約10分間で添加して調合スラリーのpHを7.0とした。このアルミナ調合スラリーを洗浄しアルミナ水和物を待た。このアルミナ水和物に少量のアンモニア水を加えてpH10.5とし、かつアルミナ水和物のアルミナ濃度を9%に調整した。このアルミナ水和物のスラリーを 95°C で15時間加熱攪拌したのち、さらにニードラーで加熱捏和して可塑性のある捏和物をえた。この捏和物を次の9種の形状に押し出し成型した。

- 1) 円筒体； $1/5 \phi$ 、 $1/3 \phi$ 、 $1/1 \phi$ 、 $1/1 \phi$ ；これらをそれぞれA, B, C, Dとする。
- 2) 第2図に示す四葉型横断面を持つ柱体；直径が 0.5 mm の中央の円の周囲にその中心Oからほぼ等角に直径の等しい4つの円(直径 0.5 mm)を配し、その各円の中心A, B, C, DとOとの距離がそれぞれ 0.33 mm ($0.5 \text{ mm} \times \frac{2}{3}$)である花弁状横断面を持つ平均高さ 3.3 mm の柱体。これをEとする。

-13-

3) 花弁状横断面(第3図参照)を持つ柱体；

- i) 直径 0.5 mm の中央の円の周囲にその中心Oから等角に直径の等しい3つの円(直径 0.5 mm)を配し、その各円の中心A, B, CとOとの距離がそれぞれ 0.375 mm ($0.5 \text{ mm} \times 3/4$)である花弁状横断面を持つ平均高さ 3.3 mm の柱体。これをFとする。
- ii) 中心A, B, CとOとの距離がそれぞれ 0.250 mm ($0.5 \text{ mm} \times 2/4$)であり、平均高さが 2.9 mm である以外は上記Fと同一形状の柱体。これをGとする。
- iii) 中心A, B, CとOとの距離がそれぞれ 0.420 mm ($0.5 \text{ mm} \times 5/6$)である以外は上記Fと同一形状の柱体。これをHとする。
- iv) 中心A, B, CとOとの距離が 0.1 mm ($0.5 \text{ mm} \times 1/5$)であり、平均高さが 3.0 mm である以外は上記のFと同一形状の柱体。これをIとする。
- 4) 粉粒体；これをJとする。

一旦 $1/8 \phi$ の円筒状に押し出し成型後、こ

-14-

れを粉碎し、粒径が $100\sim120\mu$ になるようふるい分けた粉粒体。

これら押出し成型品A～I及び粉粒体Jの10個を、それぞれ 110°C で1昼夜風乾後、 550°C で3時間焼成した。

パラモリブデン酸アンモニウム755gに、15wt%のアンモニア水639gを加え、さらに全細孔容積に充分見合う含浸液量とするため、水2330gを加えた溶液を調製し、これを前記の焼成担体5個に含浸させた。ついで 110°C で1晩風乾し、この乾燥品に、硝酸コバルト275gと硝酸ニッケル165gを含む水溶液を含浸させて、乾燥した。しかる後 550°C で1時間マツフル炉で焼成して触媒とした。これらの触媒A～Jは何れも MoO_3 、 NiO および CoO としてそれぞれ1.20、0.8および1.3wt%の水素添加成分を含有する。これらの触媒A～Iの窒素吸着法により求めた $0\sim600\text{\AA}$ の細孔容積は 0.62ml/g であり、 $0\sim600\text{\AA}$ の範囲の細孔の平均直径は 10.5\AA であり、細孔直径90

$\sim140\text{\AA}$ の細孔容積は、細孔直径 $0\sim600\text{\AA}$ の細孔容積の74.5%であり、細孔直径 $0\sim60\text{\AA}$ の細孔容積は、細孔直径 $0\sim600\text{\AA}$ の細孔容積の1.0%であつた。

また、この触媒の水銀圧入法による細孔分布は、細孔直径 $62\sim600\text{\AA}$ の範囲の平均細孔直径が 94\AA で、全細孔容積の76.5%が $94\pm10\text{\AA}$ の細孔で占められ、 104\AA 以上の細孔の容積が全細孔容積の7.5%であつた。

比較例1

実施例1で用いた多孔性アルミナ担体物とは別種の、多孔性アルミナ担体物を使用して実施例1と同様な手順で上記の触媒Gに相当する形状の触媒を調製した。これをKとする。この触媒Kの窒素吸着法で求めた $0\sim600\text{\AA}$ 細孔の平均直径は 81\AA であり、細孔直径 $90\sim140\text{\AA}$ の細孔容積が $0\sim600\text{\AA}$ の細孔容積の27%であり、かつ $0\sim60\text{\AA}$ の細孔容積は、 $0\sim600\text{\AA}$ の細孔容積の3.0%であつた。また、水銀圧入法で求めた細孔直径 $62\sim600\text{\AA}$ の範囲の平均

-15-

-16-

細孔直径は 71\AA であり、細孔直径 $71\pm10\text{\AA}$ の細孔で占められる容積が $62\sim600\text{\AA}$ の細孔容積の85%であり、 81\AA 以上の細孔容積は、 $62\sim600\text{\AA}$ の細孔容積の11.5%であつた。この触媒Kは、触媒Gと似た細孔構造をもつが、ただ細孔の平均直径が 81\AA とGより小さい。

比較例2

多孔性アルミナ担体を本発明の独得の形状に成型し、実施例1と同様にモリブデン、ニッケルおよびコバルトを担持させた。この触媒は実施例1と同じく MoO_3 、 NiO 、 CoO としてそれぞれ1.20、0.8、1.3wt%の水素添加成分を含有する。この触媒をLとする。この触媒の窒素吸着法により求めた $0\sim600\text{\AA}$ の細孔の平均直径は 147\AA であつて、細孔直径 $90\sim140\text{\AA}$ の細孔容積は、細孔直径 $0\sim600\text{\AA}$ の細孔容積の23.5%であり、かつ、 $0\sim60\text{\AA}$ の細孔容積は細孔直径 $0\sim600\text{\AA}$ の細孔容積の0%であつた。

-17-

また、水銀圧入法で求めた細孔直径 $62\sim600\text{\AA}$ の範囲の細孔の平均直径は 144\AA であり、直径 $144\pm10\text{\AA}$ の細孔で占められる容積が、 $62\sim600\text{\AA}$ の細孔容積の60%であり、細孔直径 154\AA 以上の細孔容積は $62\sim600\text{\AA}$ の細孔容積の20%であつた。この触媒はほとんどの細孔が 150\AA 付近に集中しており、本発明触媒の細孔径をほぼ 40\AA だけ大きいほうに移動させたものである。

試験例1

実施例および比較例1～2で得た各種触媒を用い、クエート産常圧残渣油を水素化脱硫した。原料油性状、試験装置、試験条件を次に示す。

1) 原料油性状

比重 ($15/4^{\circ}\text{C}$)	0.956
硫黄分 (wt%)	3.77
窒素分 (ppm)	2,100
アスファルテン (wt%)	3.9
バナジウム (ppm)	48
ニッケル (ppm)	14

-18-

2) 試験装置

試験に用いた装置は固定床方式によるものであり、反応管の寸法は外径27mmφ、内径19mmφ、長さ3mである。反応管の中心に反応温度を測定するための熱電対用のシエルを取付け、このシエル内を熱電対を移動させながら触媒層の平均温度を測定した。また、反応管の外部は均熱のため金属ブロックで囲み、その外側に5段の電気炉を設けて反応温度をコントロールした。

3) 試験条件

I) 硫化操作；触媒150gを秤量し、その容積に対し毎時あたり830倍の水素(3%の硫化水素を含む)を流しながら、大気圧下330℃で3時間の硫化処理を行った。

II) 試験条件

反応温度 (℃) 361
 反応圧力 (Kg/cm².G) 150
 L.H.S.V (hr⁻¹) 1.0
 水素/炭化水素油 (Nm³/Kl) 830

-19-

以上の条件で100時間のならし運転を行い、100~110時間目で活性比較を行った。脱硫酸性は触媒Bの361℃における脱硫酸反応のみかけの反応速度定数(2次式)を100としてこれとの相対値で求めた。結果を表1および第4図に示す。また各使用触媒の性状および反応管内の充填密度を表1に併記した。尚、触媒E, F, G, H, I, Kの平均径は第2~3図に示すdに相当し、耐圧強度は第2~3図の矢印方向から測定した値である。

試験例2

試験例1で用いたものと同じ触媒A~Lを用い、実装置規模の反応塔を想定した条件でガスおよび油による圧力損失を測定した。装置と測定条件はつぎのようである。

充填装置寸法 内径20.5mm, 外径32mm, 長さ

5,000mm

使用触媒量 1,485ml (容積一定)

油 市販灯油 (比重15/4℃, 0.792,

-20-

粘度 1.2 cst (37.8℃) 流量 8.2

ℓ/hr (線速 27 m/hr に相当)

ガス 市販窒素、流量 98 ℓ/hr (線速 320 m/hr に相当)

触媒Bを使用した際の圧力損失ΔPを100とした場合の各触媒のΔP相対値を表1および第5図に示す。

(以下余白)

表 1

触 媒 名	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
平均径×平均高さ(mm)	0.50×3.0	0.89×2.49	1.56×3.40	2.35×4.21	1.19×3.28	1.09×3.30	1.00×2.91	1.01×3.30	0.64×3.0	—	1.00×2.8	1.01×3.0
充填密度(g/ml)	0.70	0.67	0.68	0.68	0.61	0.60	0.65	0.60	0.70	0.80	0.70	0.67
表面積(m ² /g)	224	224	217	218	214	221	217	213	213	218	248	150
細孔容積(ml/g)	0.65	0.66	0.65	0.64	0.64	0.63	0.62	0.65	0.65	0.64	0.50	0.55
耐圧強度(Kg/mm ²)	0.30	0.50	0.80	0.70	1.14	0.59	0.64	0.20	0.20	—	0.71	0.45
ΔP相対値	180	100	54	42	65	82	86	80	130	—	81	80
脱炭活性相対値	140	100	71	46	87	120	116	80	140	140	86	87

* 触媒E, F, G, H, I, K及びLについての平均径は第2及び第3図に於けるdを言う。

-22-

以上の試験結果をまとめると、まず、標準触媒をBとしたとき、第4図から円筒状触媒A, B, C, Dについて粒子径が小さくなるに従い脱炭活性が向上していることがわかる。また極めて小さい粒径の破砕触媒Jと触媒Aとは同じ脱炭活性を示す。換言すれば触媒Aは粒子の内部まで脱炭反応に使用されているといえよう。

触媒KおよびLはアルミナ担体が別のものでありまた、細孔分布が異なるため水素化脱炭活性は小さい。触媒Eは本発明触媒に類するものであるが、その形状が不適当であるため触媒Bよりも低活性である。本発明触媒であるF、およびGは明らかに別の部類に属する好適な活性を示す。これは該触媒を構成する粒子径が約0.5mmφの円筒状押出品の集合体となっており、またその形状がすぐれているためである。

すなわち、前述したように、触媒の特性に見合った粒子径の集合体を本発明の形状としたことが良好な活性を示す原因であるが、なお、ΔPを上昇させるものであつてはならないことはも

ちろんである。ところがこれは第5図からわかるように標準触媒Bよりも高い活性を示すだけでなく、ΔPも明らかに低いという結果がえられている。ただし、触媒E, KおよびLも同様に低いΔPを示しており、低ΔPと高活性をあわせもつためには、たんにその形状が本発明のものであることだけでなく、触媒の細孔分布もまた本発明のものでなければならぬことがわかる。

なお、触媒HおよびIはその横断面が花卉状を呈するが、寸法的に本発明の範囲から除外される。すなわち、花卉状横断面に於て中央円と周辺円との距離が長い(中央円直径の5/6)触媒Hは、かさ比重が軽くなりすぎ、触媒強度が大幅に低下しており、ΔPは小さいが実用触媒としては活性も低い。また、触媒Iはあまりにも各円の中心が集まりすぎて、本発明の好ましい特性を実現していない。この触媒は活性は高いがΔPが高い値を示す。

-23-

-24-

試験例 3

度上昇割合との関係を示すグラフである。

クエート常圧残渣油を使用し試験例 1 で示した条件下で、触媒 B および本発明の触媒 F を用いた長期寿命試験を行った。すなわち、 $L.H.S. V = 1.0 \text{ hr}^{-1}$ 、水素/炭化水素油 = 830 Nm/Kl、反応圧力 = 150 Kg/cm²、水素濃度 = 90 mol % の条件下で生成油の硫黄分が 1.0 wt% になるよう反応温度を制御した。試験結果を第 6 図に示すか、この結果から触媒の物理的性状は全く同じであつても、その性能を大幅に向上させるため、粒子径を小さくし、粒子のすべての部分が有効に使用されるようにした本発明触媒のほうが明らかに長い触媒寿命をもつことがわかる。

特許出願人 触媒化成工業株式会社

代理人 弁理士 月 村



4. 図面の簡単な説明

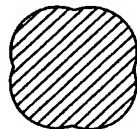
第 1 図は本発明の一実施例たる触媒の横断面図、第 2 図は従来触媒の横断面図、第 3 図は本発明の別の実施例たる触媒の横断面図、第 4 図は触媒平均径と脱活性相対値との関係を示すグラフ、第 5 図は触媒平均径と ΔP 相対値との関係を示すグラフ、第 6 図は運転時間と反応温

- 25 -

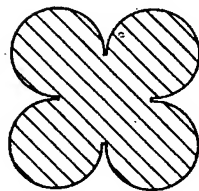
- 26 -

第 1 図

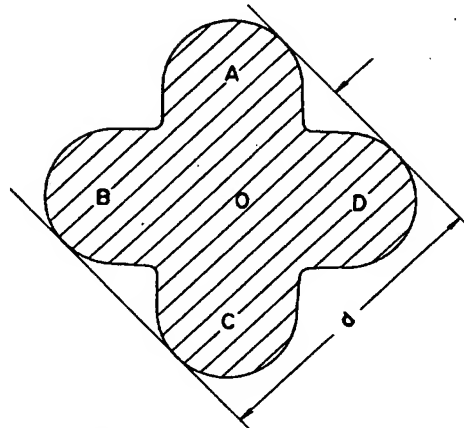
(a)



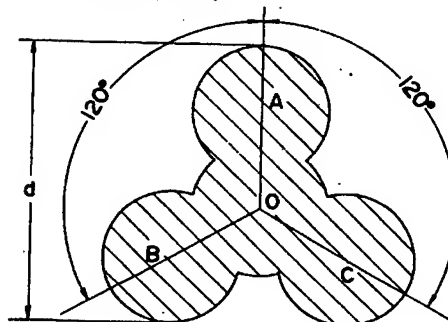
(b)



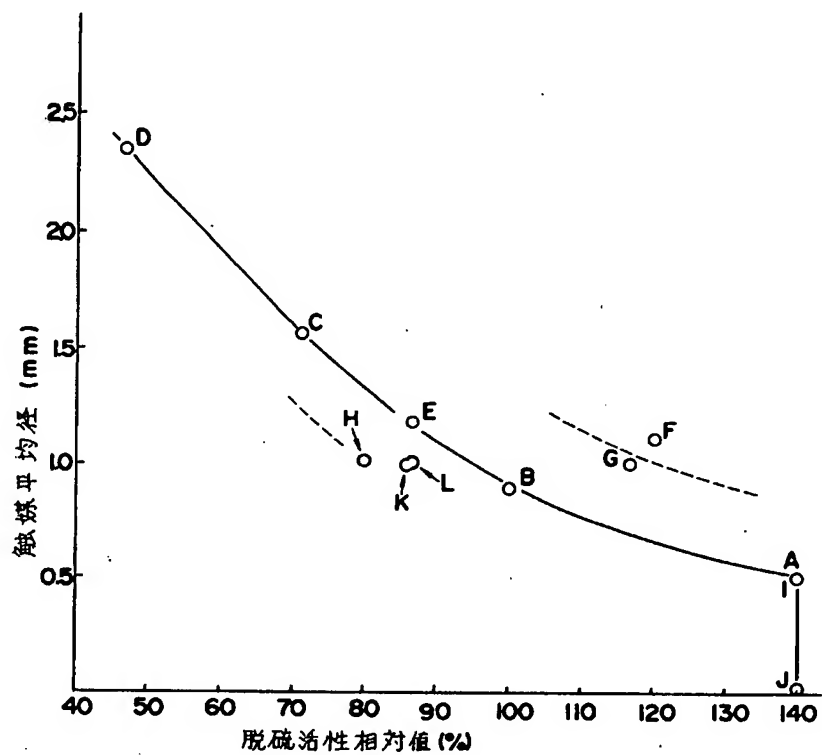
第 2 図



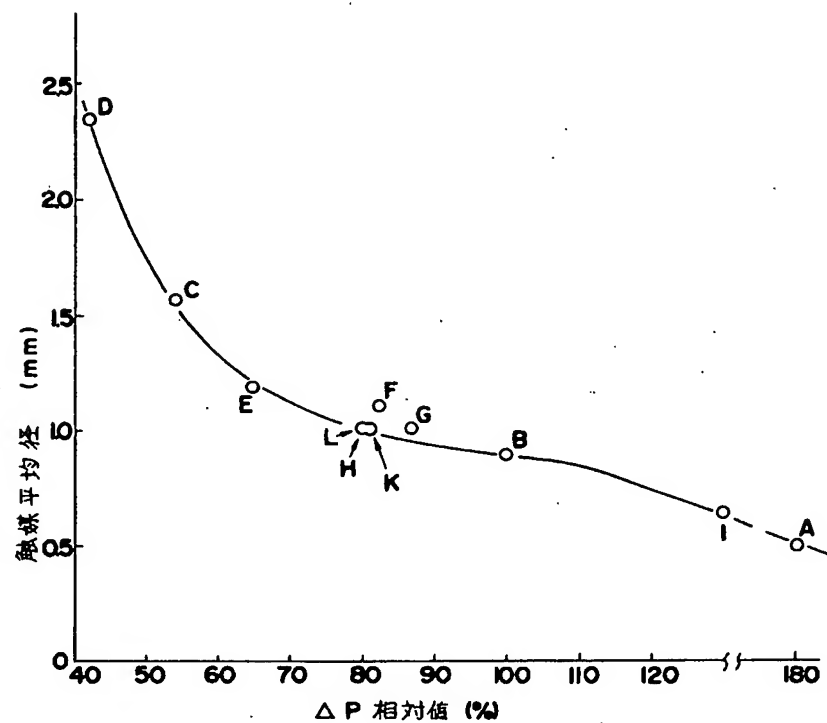
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

